

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-248072

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl.

D06M 15/285

D01F 8/10

G01N 27/447

// G01N 33/53

G01N 33/566

(21)Application number : 2000-057075

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.2000

(72)Inventor : OGAMI NOBUKO
MAKINO TAKAYUKI**(54) METHOD FOR TREATING INNER WALL PART OF HOLLOW FIBER AND METHOD FOR PACKING GEL****(57)Abstract**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both a method for treating the inner wall part of a hollow fiber and a method for packing a gel into the hollow part of the hollow fiber so as to obtain a gel packed hollow fiber or capillary material useful for capillary electrophoresis or a microarray for DNA.

SOLUTION: This method for treating the inner wall part of the hollow fiber is characterized by attaching a solution of a gel-forming monomer (a) to the inner wall part of the hollow fiber and polymerizing the monomer to form a gel on the inner wall part. This method for packing the gel into the hollow part of the hollow fiber is characterized by packing a gel-forming monomer (b) to the hollow part of the hollow fiber treated by the treatment method, polymerizing the monomer to form the gel in the hollow part.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-248072

(P2001-248072A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード* (参考)
D 0 6 M 15/285		D 0 6 M 15/285	4 L 0 3 3
D 0 1 F 8/10		D 0 1 F 8/10	B 4 L 0 4 1
G 0 1 N 27/447		G 0 1 N 33/53	M
// G 0 1 N 33/53		33/566	
33/566		27/26	3 1 5 K
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-57075(P2000-57075)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000.3.2)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 大上 暢子

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 槇野 隆之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔 (外1名)

Fターム(参考) 4L033 AB01 AB02 AC15 CA23

4L041 BA02 BA05 BA21 BA41 BA57

BD20 CA36 CA55 DD01

(54) 【発明の名称】 中空繊維内壁部の処理方法及びゲル充填方法

(57) 【要約】

【課題】 中空繊維の内壁部の処理方法、中空繊維の中空部にゲルを充填する方法、及びゲルが充填された繊維の製造方法の提供。

【解決手段】 ゲル形成性モノマー(a)溶液を中空繊維の内壁部に付着させた後、前記モノマーを重合させて当該内壁部にゲルを形成させることを特徴とする中空繊維の内壁部の処理方法、該処理方法で処理された中空繊維の中空部にゲル形成性モノマー(b)を充填し、該モノマーを重合させて中空部にゲルを形成させることを特徴とする、中空繊維の中空部にゲルを充填する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル形成性モノマー(a)溶液を中空繊維の内壁部に付着させた後、前記モノマーを重合させて当該内壁部にゲルを形成させることを特徴とする中空繊維の内壁部の処理方法。

【請求項2】 内壁部が、内壁表面、又は内壁表面から外壁表面までの領域である請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 内壁部が多孔質である請求項1又は2記載の処理方法。

【請求項4】 モノマー(a)が両親媒性モノマーである請求項1～3のいずれかに記載の処理方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの方法で処理された中空繊維の中空部にゲル形成性モノマー(b)溶液を充填し、該モノマーを重合させて中空部にゲルを形成させることを特徴とする、中空繊維の中空部にゲルを充填する方法。

【請求項6】 モノマー(b)がアクリルアミドを主成分とするものである請求項5記載の方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかの方法で処理された中空繊維の中空部にゲル形成性モノマー(b)溶液を充填し、該モノマーを重合させて中空部にゲルを形成させることを特徴とする、ゲルが充填された繊維の製造方法。

【請求項8】 モノマー(b)がアクリルアミドを主成分とするものである請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中空繊維の内壁部の処理方法、及び中空繊維の中空部にゲルを安定に充填する方法に関する。このようなゲル充填中空繊維又はキャピラリー状物はキャピラリー電気泳動やDNA分析用のマイクロアレイに有用に用いられる。

【0002】

【従来の技術】中空繊維内へのゲルの充填方法としては、電気泳動用キャピラリー製造に関する特開平11-211694号公報に記載の方法等が提案されている。この方法は、キャピラリー紡糸時に中空部においてゲルを形成させ、キャピラリーを得るというものである。

【0003】しかしながら、充填されるゲルは重合中に通常生じる重合収縮により中空繊維から剥離し、中空繊維から抜け落ちやすい。従って、ゲルを充填した中空繊維をキャピラリー電気泳動やDNA等の分析用のマイクロアレイに利用することは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、中空繊維の内壁部の処理方法、及び中空繊維の中空部にゲルを充填する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、中空繊維の中空部

にゲルを充填する前に中空繊維の内壁部にゲル形成性モノマー(a)溶液を付着させて重合し、ゲルを形成させる前処理(内壁処理)を行うことにより、その後に充填するゲルの剥離を防止することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、ゲル形成性モノマー(a)溶液を中空繊維の内壁部(内壁表面、又は内壁表面から外壁表面までの領域を含む。)に付着させた後、前記モノマーを重合させて当該内壁部にゲルを形成させることを特徴とする中空繊維の内壁部の処理方法である。上記内壁部としては、例えば多孔質のものが挙げられる。また、ゲル形成性モノマー(a)溶液としては両親媒性モノマー溶液が挙げられる。

【0007】さらに、本発明は、前記処理方法で処理された中空繊維の中空部にゲル形成性モノマー(b)溶液を充填し、該モノマーを重合させて中空部にゲルを形成させることを特徴とする、中空繊維の中空部にゲルを充填する方法、及びゲルが充填された繊維の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を好ましい実施態様を含めて詳細に説明する。本発明は、中空繊維の内壁部(内壁表面、及び内壁表面から外壁表面までの領域も含む)にゲルを形成させる処理方法である。

【0009】この処理は、中空繊維の内壁部にゲル形成性モノマー(a)溶液を付着させた後、該モノマーを重合させてゲルを該内壁部に形成させることを特徴とするものである。本発明において、かかる処理を内壁処理という。ここで、モノマー溶液(a)とは、内壁処理に使用するための溶液を意味し、内壁表面から内壁内部に侵入し、内壁表面から外壁表面までの領域に渡って浸透することが可能なものである。従って、本発明において内壁部とは、内壁表面のほか、モノマーが内壁表面から内部に侵入できる部分、すなわち内壁表面から外壁表面までの領域も含む意味である。このような内壁処理を行うことにより、その後、繊維の中空部にゲルを充填したときに、ゲルが中空繊維内壁部に物理的又は化学的に固定される。

【0010】また、本発明は、上記の方法で処理された中空繊維(すなわちゲルが内壁部に形成された中空繊維)の中空部にゲル形成性モノマー(b)溶液を充填し、該モノマーを重合することにより、中空部にゲルを充填させる方法が提供される。本発明において、モノマー(b)溶液とは、内壁部が処理された中空繊維の中空部に充填し、ゲルを形成させるために使用する溶液を意味する。さらに、中空繊維の中空部が上記充填方法により充填された繊維の製造方法も提供される。このようにして得られた繊維は、キャピラリー電気泳動やDNA等の分析用のマイクロアレイへの利用に適したものである。

【0011】本発明において、内壁処理の対象となる中

空繊維又は多孔質中空繊維の代表例としては、ナイロン6、ナイロン66、芳香族ポリアミド等のポリアミド系の各種繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等のポリエステル系の各種繊維、ポリアクリロニトリル等のアクリル系の各種繊維、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系の各種繊維、ポリメタクリル酸メチル等のポリメタクリレート系の各種繊維、ポリビニルアルコール系の各種繊維、ポリ塩化ビニリデン系の各種繊維、フェノール系繊維、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等からなるフッ素系繊維、ポリアルキレンバラオキシベンゾエート系の各種繊維等が挙げられる。

【0012】ところで、キャピラリー電気泳動においては、キャピラリー外部より検出光を照射する必要がある。そこで、キャピラリー電気泳動用の中空繊維として使用するには透明性の材料が好ましく、ポリメタクリル酸メチルで代表されるメタクリレート系樹脂を材料とする中空繊維或いはキャピラリー（以降中空繊維と総称する）を用いるのが好ましい。

【0013】用いられる多孔質中空繊維の構造は、繊維の外表面から内表面まで孔が連通した三次元網目構造、フィブリル状のものにより構成された連通した孔を有する構造、指型構造、独立気泡構造、又は一部が連通した気泡構造であるもの等を挙げることができる。

【0014】また、精密濾過、限外濾過を目的とした多孔質中空繊維、また、外表面に無孔性の均質膜を被覆した逆浸透膜、ガス分離膜、多孔質層の中間に無孔性な均質層を挟んだ膜等で処理された多孔質中空繊維も用いることができる。本発明の中空繊維は外径が2mm以下、好ましくは1mm以下、さらに好ましくは0.05mm~0.5mmである。また、内径は0.03mm以上が好ましく、0.03mm~0.08mmがさらに好ましい。キャピラリー電気泳動用の中空繊維については、比較的肉厚の厚い中空繊維が、取り扱いが容易である点で好ましい。また、DNA等の分析用のマイクロアレイとして、本発明においてゲルが充填された繊維（ゲル充填繊維）を用いることが出来る。この場合は、ゲル充填中空繊維にプローブDNAを固定し、多数本の繊維を配列して樹脂で固めて、繊維軸に直角にスライスして繊維配列体薄片（マイクロアレイ）を製造する。このような用途で使用するマイクロアレイには単位面積当たりの繊維の本数が多く存在することが必要であり、繊維の外径は細い方が好ましく、0.5mm以下、更に好ましくは0.05mm~0.3mmである。また、繊維配列法では配列の規則性を保つ必要がある。そこで、配列段階で繊維に張力を付与するため、弾性率の高い材料、例えば芳香族ポリアミドやメタクリル酸メチル等のメタクリル系樹脂を素材とする繊維を用いることが好ましい。

【0015】本発明は、中空部に充填するゲルと内壁部

とを物理的又は化学的に結合させ、中空部に充填されるゲルを安定に固定化することを目的としている。従って、用いる中空繊維の内壁部が少なくとも多孔質を形成している場合は、内壁部は、内壁処理用のゲル形成性モノマー(a)溶液が内壁表面から内部に容易に浸透できる構造のものが好ましい。また、中空繊維の内壁部が多孔質を形成しない場合は、内壁部は、該モノマー又はモノマー溶液が中空繊維を構成する素材をある程度膨潤させ、その内壁部に浸透できる構造のものが好ましい。その後、該モノマーを重合させることにより、内壁部に固着したゲルの形成が達成される。

【0016】本発明のゲル充填繊維は、電気泳動又はDNA等の分析を用途としているため、中空部に充填されるゲルとしては水との親和性の高いポリアクリルアミドを主成分とするゲルが用いられる。従って、内壁部処理用のゲル形成性モノマー(a)は、中空繊維素材及び中空部に充填されるゲルの両者に親和性のある両親媒性のモノマーが好ましい。

【0017】このようなモノマー(a)としては、(メタ)アクリルアミド系モノマー、又は(メタ)アクリレート系モノマー等が挙げられる。アクリルアミド系モノマーの例としては、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-s-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-n-プロピル(メタ)アクリルアミド等が例示される。また、

(メタ)アクリレート系モノマーの例としては、モノメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モノメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メチルエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メチルエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でも使用可能であるが、2種以上を混合して用

いることもできる。また、必要に応じて後述の中空部に充填するゲルと化学的な結合を起こすことが可能な官能基を有するモノマーも併用することが出来る。このようなモノマーとしては、上記水酸基を有するモノマー以外に、カルボン酸基やエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸やグリシジルメタクリレート、グラフト交叉剤であるメタクリル酸アリル等が例示される。

【0018】また、ゲル形成に必要な架橋剤としては、2官能性以上のアクリルアミド系モノマーが挙げられるが、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、N, N' - (1, 2-ジヒドロキシエチレン) -ビスアクリルアミド、N, N' -ジアリルタルタルジアミド、N, N' -シスタミン-ビスアクリルアミド、又はN-アクリロイルトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン等が好ましい。

【0019】また、これらモノマーは、通常、モノマー及び架橋剤を溶解し、かつ中空繊維の内壁部から内部へ浸透可能な液体であるメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン等の溶液として用いられる。

【0020】重合開始剤としては、使用する溶媒に溶解可能なアゾ系、過酸化物系、レドックス系等の開始剤を用いることができる。例えば、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス（2-メチルブチロニトリル）イソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、又は過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリン系等が挙げられる。

【0021】内壁部の処理の程度は、モノマー溶液におけるモノマー濃度、あるいは架橋剤濃度等で変化する。モノマー濃度は80%以下の範囲が好ましく、さらに好ましくは1~50%の範囲が良い。また、架橋剤濃度は、モノマー濃度に対して0.5~50%が好ましく、さらに好ましくは1~30%の範囲である。次に具体的な処理方法について説明する。

【0022】まず、内壁部の処理方法について説明する。中空繊維又は多孔質中空繊維の先端をモノマー及び架橋剤を含む溶液に浸漬して吸入し、該モノマー液体を中空繊維又は多孔質中空繊維の内壁及び／又は多孔質部*

エタノール溶液A

N,N-ジメチルアクリルアミド

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

エタノール

【0027】実施例2

以下の組成から成るエタノール溶液Bを調製し、実施例※

エタノール溶液B

N,N-ジメチルアクリルアミド

2 ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

*に導入して重合することにより、内壁表面及び内壁の内部にゲルを形成する。

【0023】中空繊維又は多孔質中空繊維の内壁部を処理する際、モノマー(a)溶液を吸引により中空繊維内に充填し、内壁部に付着させた後、付着せずに中空部に残存したものを放出し、重合を行う。

【0024】次に、内壁処理で得られた中空繊維の中空部にゲル形成性モノマー(b)溶液を充填する方法について説明する。充填するゲル形成性モノマー(b)溶液は、アクリルアミドを主成分とするモノマー溶液を使用することができる。溶剤としてメタノール、エタノール等のアルコール、水などが使用される。ゲル形成性モノマー(b)溶液に混合されるモノマーとしては、通常、アクリルアミドが使用されるが、これと共重合可能な前記（メタ）アクリルアミド系、（メタ）アクリレート系等のモノマーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。この場合、モノマー濃度としてはモノマー溶液全量に対して2~20%の範囲が好ましく、水溶液に架橋剤と重合開始剤を加えて重合される。中空繊維の中空部にモノマー溶液を充填する方法は真空吸引法が一般的であるがこれに限定されるものではない。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例にその技術的範囲が限定されるものではない。

実施例1

ポリエチレン性多孔質中空糸膜MHF200TL（三菱レイヨン株式会社製、外径290μm、内径200μm）を25本束ねて、その一端部は中空糸膜の中空部が開口した状態になるようにウレタン樹脂で固めた。反応容器内において、以下の組成から成るエタノール溶液Aをこのブロックの中空繊維内に吸引により充填した。その後、反応容器内の圧力を常圧からやや減圧し、中空部のエタノール溶液Aの一部を放出した。再び反応容器内を常圧に戻し、窒素雰囲気下70℃で3時間重合することにより処理を行った。重合終了後、真空乾燥機内で終夜乾燥することによりエタノールを除いた。

【0026】

19 質量部

1 質量部

0.1質量部

80 重量部

※1と同様にして中空繊維内の処理を行った。

10 質量部

9 質量部

1 質量部

0.1 質量部

エタノール

80 重量部

【0028】実施例3

* 1と同様にして中空繊維内の処理を行った。

以下の組成から成るエタノール溶液Cを調製し、実施例*

エタノール溶液C

N,N-ジメチルアクリルアミド

38 質量部

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

2 質量部

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

0.2 質量部

エタノール

60 重量部

【0029】実施例4

※ 1と同様にして中空繊維内の処理を行った。

以下の組成から成るエタノール溶液Dを調製し、実施例※10

エタノール溶液D

N,N-ジメチルアクリルアミド

19 質量部

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

1 質量部

過酸化ベンゾイル

0.1 質量部

エタノール

80 重量部

【0030】実施例5

★ 1と同様にして中空繊維内の処理を行った。

以下の組成から成るメタノール溶液Eを調製し、実施例★

メタノール溶液E

N,N-ジメチルアクリルアミド

19 質量部

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

1 質量部

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

0.1 質量部

メタノール

80 重量部

【0031】実施例6

☆ 中空部が開いた状態になるようにウレタン樹脂で固めた。以下の組成から成るメタノール溶液Fを調製し、実施例1と同様にして中空繊維内の処理を行った。

ポリメタクリル酸メチル性中空繊維（外径300 μ m、内径180 μ m）を25本束ねて、その一端部は中空繊維の ☆

エタノール溶液F

N,N-ジメチルアクリルアミド

19 質量部

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

1 質量部

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

0.1 質量部

エタノール

80 重量部

【0032】実施例7

◆を観察し、25本の中空繊維すべてにアクリルアミドゲルが充填していることを確認した。

実施例1で中空繊維内に処理を施したブロックを用いて処理の効果を確認した。各中空繊維内において下記の方法でアクリルアミドゲルの重合を行った後、ブロックを中空繊維軸に直角方向にスライスして厚さ約750 μ mの薄片を得た。この薄片を水中に入れ、38℃において終夜、50℃において1時間振とうした。振とう後、薄片◆

水溶液G

アクリルアミド

9 質量部

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

1 質量部

2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)

0.1 質量部

ジヒドロクロライド(V-50)

90 重量部

水

【0034】実施例8

実施例2で中空繊維内に処理を施したブロックを用い、実施例7と同様の方法で処理の効果を確認した。操作後、薄片を観察し、25本の中空繊維すべてにアクリルアミドゲルが充填していることを確認した。

【0035】実施例9

実施例3で中空繊維内に処理を施したブロックを用い、 50

実施例7と同様の方法で処理の効果を確認した。操作後、薄片を観察し、25本の中空繊維すべてにアクリルアミドゲルが充填していることを確認した。

【0036】実施例10

実施例4で中空繊維内に処理を施したブロックを用い、実施例7と同様の方法で処理の効果を確認した。操作後、薄片を観察し、25本の中空繊維すべてにアクリル

アミドゲルが充填していることを確認した。

【0037】実施例11

実施例5で中空繊維内に処理を施したブロックを用い、実施例7と同様の方法で処理の効果を確認した。操作後、薄片を観察し、25本の中空繊維すべてにアクリルアミドゲルが充填していることを確認した。

【0038】実施例12

実施例6で中空繊維内に処理を施したブロックを用い、実施例7と同様の方法で処理の効果を確認した。操作後、薄片を観察し、25本の中空繊維すべてにアクリル*

エタノール溶液G

N,N'-ジメチルアクリルアミド

N,N'-メチレンビスアクリルアミド

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

エタノール

【0041】比較例3

比較例1で作成したブロックを用い、実施例7と同様の方法で処理の効果を観察した。ブロックをスライスして薄片を得る際に、25本の中空繊維のうち4本でゲルの欠落が見られた。薄片を振とうした後には、計12本の

中空繊維でゲルの欠落が観察された。

【0042】比較例4

比較例2で作成したブロックを用い、実施例7と同様の方法で処理の効果を観察しようとしたが、中空繊維内部は処理用のゲルにより詰まっており、アクリルアミド水溶液の注入を行うことができなかった。

【0043】

※

*アミドゲルが充填していることを確認した。

【0039】比較例1

中空繊維の内壁が未処理のポリエチレン性多孔質中空糸膜MHF200TL（三菱レイヨン株式会社製、外径290 μ m、内径200 μ m）を25本束ねて、その一端部は中空糸膜の中空部が開いた状態になるようにウレタン樹脂で固めた。

【0040】比較例2

以下の組成から成るエタノール溶液Gを調製し、実施例1と同様にして中空繊維内の処理を行った。

86 質量部

4 質量部

0.45 質量部

10 重量部

※【発明の効果】本発明により、中空繊維の内壁部の処理方法、中空繊維の中空部にゲルを充填する方法、及びゲルが充填された繊維の製造方法が提供される。本発明により充填した繊維内部のゲルは、中空繊維内壁部に物理的に固定されることにより抜けにくくなり、このように製造されたゲルを充填した繊維は、キャピラリー電気泳動やDNA分析用のマイクロアレイ等の製造への利用が可能となる。特に、キャピラリー電気泳動ではゲルとキャピラリーの内壁部の界面が強固に結合しており、DNA等の泳動溶質の内壁部でのショートパスがなくなり、均一なバンドを形成した泳動を行うことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 1 N 27/26

3 1 5 F